



TITLE:

高分子共重合体のミクロ相分離 (IV高分子,相転移における秩序形成 過程の動力学,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

太田, 隆夫; 川崎, 恭治

CITATION:

太田, 隆夫 ...[et al]. 高分子共重合体のミクロ相分離(IV高分子,相転移における秩序形成過程の動力学,科研費研究会報告). 物性研究 1986, 46(4): 71-74

ISSUE DATE:

1986-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92097>

RIGHT:

高分子共重合体のミクロ相分離

九大・理 太田隆夫, 川崎泰治

§1. はじめに

高分子共重合体は一つの分子が二種類以上のモノマーから構成される高分子鎖の集まりである。異なる種類のモノマー間に強い斥力相互作用が働くと空間的に分離しようとする。しかし、異種のモノマーが同じ高分子鎖上にあるのであるから巨視的な相分離は起こらない。これが高分子ブレンドの相分離と大きく違う点である。

共重合体をミクロ相分離温度以下に急冷したときの秩序化過程については、最近、橋本らによって実験がなされており、理論的にも興味深い問題である。しかし、ブレンドでは合金等のスピナル分解で導入された Cahn-Hilliard の理論や、時間上依存した Ginzburg-Landau 方程式を出発点とすることができるとは、共重合体では、現在のところ基礎となる方程式が十分解明されていない。そこで、まず、ミクロ相分離を記述する自由エネルギー密度がどのような形をしているのかということの問題にしたい。

§2. 一様相での散乱関数

二種類 (A, B) のモノマーからなるブロック共重合体を考えよう。十分温度が高いと相分離は起こらず、AとBのモノマーが混じり合った一様な相が安定である。ミクロ相分離温度のすぐ上では、異種モノマー間の反発力(短距離)のため局所的に分離しようとする。空間のある点でのAモノマー密度が揺ぎのため平均より大きくなった。共重合体は圧縮率が十分小さいのでそこでのBモノマー密度が減ることによって合計の密度を一定に保つ。AとBはつながっているため、Aモノマーがふえた点のまわりではBモノマー密度が増加する。すなわち、密度の空間相関に correlation-hole 効果がある²⁾。Aモノマー密度の相関の Fourier 成分 S_q (散乱関数) は、したがって、有限波数でピークをもつ。ピークの位置は高分子鎖の大きさの逆数程度、すなわち、慣性半径を R_g として R_g^{-1} になる。一方、 S_q は $q \rightarrow 0$ でゼロになるなければならない。以上の事柄を考慮すると S_q は近似的に

(注)参照

$$S_q^{-1} = A(f, N) q^2 + \frac{B(f, N)}{q^2} - C(f, N, \chi) \quad (1)$$

ここに、A, B, C は正であり、N は重合度、f はブロック比 (一本鎖中のAモノマー数をNで割ったもの) として、 χ は Flory-Huggins パラメータである。一様相の散乱関数はミクロなモデルから平均場近似できると導出できるが³⁾、(1)は確かにその近似式になっている。

ここで考えている濃厚融液では平均場近似は正しい。なぜなら、密度の局所的な揺ぎは

鎖間のかうみあいのため、平均的な細目かんかく（高々数十Å）以上には念情しえず、空間相関は強くない。また、この理由のため $R_G \sim N^{1/2}$ である。

§3. 自由エネルギー汎関数

(1) から自由エネルギー密度をつくるのは容易である。 $\psi(\underline{r})$ と点ごとの A モノマーの平均かうのずみとして

$$F(\psi) = \int d\underline{r} \left[\frac{A}{2} (\nabla^2 \psi)^2 - \frac{C}{2} \psi^2 + W(\psi) \right] + \frac{B}{2} \int d\underline{r} \int d\underline{r}' G(\underline{r}, \underline{r}') \psi(\underline{r}) \psi(\underline{r}') \quad (2)$$

$$\text{ここに,} \quad -\nabla^2 G(\underline{r}, \underline{r}') = \delta(\underline{r} - \underline{r}') \quad (3)$$

また、A モノマー数 q 保存のため〔注〕

$$\int d\underline{r} \psi(\underline{r}) = 0 \quad (4)$$

がつく。 $W(\psi)$ は ψ の多項式である。 $W(\psi)$ では ψ に関する非線型項を局所相互作用で近似している。この点が我々の理論で一番正当化しにくいところであるが、ミクロ相分離の本質的な点（たとえば、以下で述べる 2/3 乗則）は (2) で十分とり入れられているはずである。

(2) と Cahn-Hilliard 理論を比べると最後の q 項にあらわれている長距離相互作用が共重合体の最大 q 特徴であることがわかる。実際、この項のため $\psi(\underline{r})$ は空間的に周期的な平衡解をもち、実験で観察されているモノマー密度の濃淡からくるラメラ、円柱、球構造が説明できるのである。

§4. 非一様相でのモルフォロジー

(2) から以下のような実験事実が再現できるだろうか。

(1) ミクロ相分離相でみられる周期構造の周期 D は重合度 N に次のように依存する。

$$D \sim N^{2/3} \quad (5)$$

これを 2/3 乗則³⁾という。

(2) ブロック比 f を $1/2$ から小さくしていくとまずラメラ構造が安定で、 $f \approx 0.4$ で円柱構造となり、さらに $f \approx 0.15 \sim 0.25$ で球ドメインになる⁴⁾。

それぞれの周期構造を仮定しラメラでは D を、また、円柱、球では半径 R を変分パラメータとして (2) からこれらの平衡値を計算すると

$$\left. \begin{array}{l} \frac{D}{\Sigma} \\ \frac{R}{\Sigma} \end{array} \right\} = C \left(\frac{R_g}{\Sigma} \right)^{4/3} \quad (6)$$

となる。CはfとAドメインの体積比中のみの関数である。 $\Sigma \equiv (A/C)^{1/2}$ はA,Bドメインを隔てる界面の厚さであり、(6)を求めるのに $D, R \gg \Sigma$ を使った。(実験では $D \sim 500 \text{ \AA}$, $\Sigma \sim 20 \text{ \AA}$)。 (6) は, $R_g \sim N^{1/2}$ として; Σ は N が十分大きいとき N によらないため、2/3乗則をあらわす。

それぞれの構造の平衡自由エネルギーも同様に求められ

$$(F/Q)^3 = \begin{cases} (1-\phi)^2/\phi \\ 3(-1+\phi-\ln\phi) \\ 5.4(2+\phi-3\phi^{1/2}) \end{cases} \quad (7)$$

となる。22に, $Q = (\pi/3)\phi(\pi\Sigma A/B)^{1/3}$. (7)からラメラから円柱への転移は

$$\phi_1 = 0.355 \quad (8)$$

また, 円柱から球へは

$$\phi_2 = 0.215 \quad (9)$$

で起こる。24は上の(8)と少なくとも定性的に一致している。

§5. おわりに

以上の理論をダイナミクスに拡張するためにはいくつかの問題点が残っている。ホモポリマーでさえ、慣性半径程度あるいはそれ以上のスケールの運動を記述するきつくとした理論はDoi-Edwards以外にない。AモノマーとBモノマーがつながっていることをとり入れた共重合体の kinetics をつくるのはこれからの課題である。

参考文献

- (1) T. Hashimoto et al, preprint
- (2) L. Leibler, *Macromolecules*, 13 (1980), 1602.
- (3) T. Hashimoto et al, *Macromolecules* 16 (1983), 1093 並びに引用文献
- (4) G. Kämpf et al, *Ber. Bunsenges., Phys. Chem.* 74 (1970) 851, 859.

[注] 式(1)の2項の起原について

長距離相互作用が生じてくるのは以下の理由による。秩序変数 $\psi(r)$ は r 点での A モノマーの濃度をあらわし、 $\psi(r) = \delta(\rho_A(r) / (\rho_A(r) + \rho_B(r)))$ と定義される。ここには、 ρ_A (ρ_B) は A (B) モノマー濃度であり δX は X の平均値からのずれをあらわす。本文中では非圧縮性を仮定しており、 $\psi(r) = \delta \rho_A(r) / \rho_0$ 、 $\rho_0 = \rho_A(r) + \rho_B(r)$ である。濃度 $\psi(r)$ のゆがみは長波長極限でかならずゼロ、つまり、 $\int dr \psi(r) = 0$ である。よって式(1)の2項の長距離相互作用を生み出す。上の条件則がなりたつのは共重合体では一つの高分子鎖は A, B 両モノマーで構成されているためであり、系が有限の圧縮率をもち非圧縮からよらない。(以前の研究会では非圧縮性のためだと述べたがその点をここで訂正する。) つまり、圧縮率が有限であろうとなかろうと、A モノマー数の増減はかならず、ブロック比で決まる B モノマー数の増減ともなうのである。